

## 탄소계 촉매를 이용한 프로판-부탄 혼합가스 분해에 의한 수소 생산

윤석훈, 박노국, 한기보, 윤기준<sup>1</sup>, 한귀영<sup>1</sup>, 이태진\*  
 영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구실  
<sup>1</sup>성균관대학교 화학공학과  
 (tjlee@ynu.ac.kr\*)

**The production of hydrogen by decomposition of propane-butane mixed gas over carbon based catalysts**

Suk Hoon Yoon, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Ki June Yoon<sup>1</sup>, Gui Young Han<sup>1</sup>, Tae Jin Lee\*  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University  
<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University  
 (tjlee@ynu.ac.kr\*)

### 서론

수소는 차세대 발전기술인 연료전지의 연료로써 많은 주목을 받고 있다. 수소는 석유나 석탄에 비해 높은 에너지 저장 능력을 가지고 있으며, 이러한 화석에너지와 같이 저장용이하다. 차세대 에너지원인 수소를 제조하는 방법에는 여러 가지 방법들 중 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법이 있다. 물 분해법에 의해 수소를 제조하는 것은 수소를 제조하는 과정에 있어서 환경오염물질을 배출하지 않는다는 장점을 지니고 있으며 아주 이상적인 방법이라 할 수 있다. 또한, 환경오염물질이 배출되지 않아 친환경적인 수소 제조법이라 하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 물 분해에 의한 수소 제조방법은 수소를 제조하는 비용이 아직까지는 비경제적이기 때문에 상용화가 되기는 어려운 실정이다. 따라서 현재로써는 화석연료에 많이 의존하고 있다. 현재 수소를 제조하는 방법 중에는 천연가스의 수증기 개질법과 부분산화법 등이 있다. 이러한 방법들은 상용화된 수소 제조법이지만 환경오염물질인 CO나 CO<sub>2</sub>와 같은 부산물이 발생되므로 환경에 치명적인 영향을 미치게 된다. 이러한 환경오염 없이 수소를 제조하는 방법으로 메탄을 직접 분해하여 수소를 제조하는 방법에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다.



메탄의 열분해법은 매우 높은 열원을 필요하며 특히 메탄의 직접분해 온도를 낮추기 위해 많은 전이금속촉매들이 사용되는데 이런 금속촉매들은 메탄이 분해되면서 생성되는 카본에 의해 촉매의 비활성이 발생되어 촉매의 성능이 저하되는 단점이 있다. 그리고 촉매의 재생과정에서 CO 및 CO<sub>2</sub>가 발생하는 단점이 있다[1]. 이러한 단점들을 해결하기 위해 활성탄 및 카본블랙과 같은 탄소계 촉매를 사용하여 탄화수소를 직접 분해하는 연구가 이루어지고 있다[2-4].

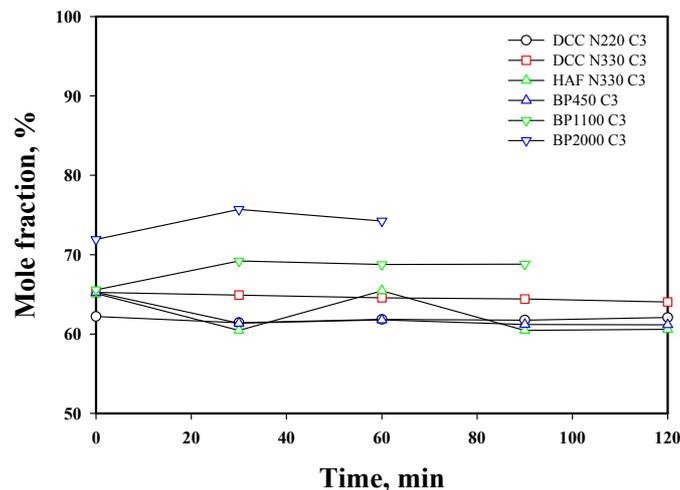
본 연구에서는 프로판-부탄 혼합가스 촉매분해반응에 대한 반응성 실험을 수행하였다. 촉매분해반응의 비교를 위해 촉매분해반응 이전에 열분해반응이 수행되었다. 그리고 프로판-부탄의 혼합비를 고정하여 다양한 탄소계 촉매에서의 반응성 실험을 수행하였다. 또한, 반응온도 영향에 따른 프로판-부탄 혼합가스 분해에 의한 수소의 생성이 조사되었다.

## 실험

반응물은 99.5 vol%의 프로판과 부탄이 사용되었다. 반응기는 외경 10 mm인 석영재질의 관형 반응기가 사용되었다. 촉매는 약 0.3 g의 활성탄 및 카본블랙이 충전 되었으며, 반응기는 수직 형태의 전기로에 세워져 장착되었다. 반응물은 프로판과 부탄을 혼합하여 사용되었으며, 프로판과 부탄의 혼합 가스는 전기로의 온도를 설정온도까지 승온 시킨 후 유입되었으며, 이때 반응물인 혼합 가스는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해서 프로판/부탄의 혼합비가 5/5로 혼합되었다. 그리고 원하는 공간속도에 적절한 약 25 ml/min의 유량으로 조절되었다. 반응온도는 촉매 층에 열전대를 설치하여 온도조절기로 조절되었으며 500-1100 °C 범위에서 실험이 수행되었다. 촉매층을 통과한 후의 반응물과 생성물의 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 G.C.(gas chromatograph, Simadzu 14-B)를 반응기 출구에 online으로 연결하여 분석되었다. G.C.의 운반기체는 Ar이 사용되었으며, 분리관은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판, 부탄 등을 분리할 수 있는 컬럼물질인 Hayesep Q(Alltech Associates, Inc.)가 사용되었다.

## 결과 및 고찰

다양한 탄소계 촉매를 이용한 프로판-부탄 혼합가스 분해반응에 대한 프로판 전화율을 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도는 700 °C로 고정되었으며 프로판-부탄의 혼합비는 5/5의 비율로 변화되었다. 촉매는 활성탄과 카본블랙이 사용되었으며 촉매 양은 0.3 g이 사용되었다. 카본블랙을 촉매로 사용하였을 경우에는 프로판의 전화율이 감소되지 않고 거의 일정하게 나타남을 알 수 있었지만, 활성탄을 촉매로 사용하였을 때는 프로판의 전화율이 반응시간이 경과됨에 따라 감소되는 것을 확인 할 수 있었다. 활성탄의 초기 전화율이 높은 것은 활성탄에 함유되어 있는 미량의 금속성분에 의해 프로판 전화율이 증가될 것이라 판단된다. 그러나 카본블랙을 촉매로 사용하였을 경우에는 반응 초기에는 활성탄에 비해 낮은 초기 전화율을 나타내었지만 반응후 120분이 지나도 전화율이 유지되는 것으로 보아 생성물 카본에 의한 촉매 비활성화의 현상은 나타나지 않았다.



(a)

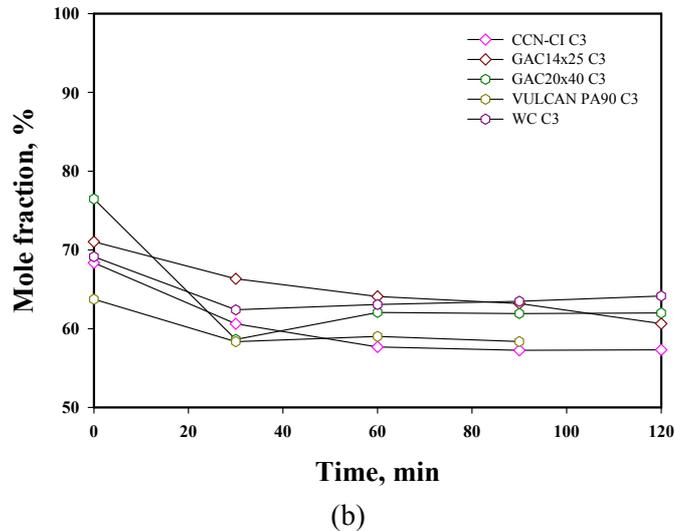


Fig. 1. Conversion of propane for propane-butane mixed gas decomposition by carbon-based catalysts.

탄소계 촉매상에서 프로판-부탄 혼합가스 분해에 의해 생성된 수소의 몰 비율을 Fig. 2에 나타내었다. WC의 경우에는 약 12%로 가장 낮았으며 GAC 활성탄의 경우 약 23% 수소의 초기 생성율이 가장 높은 생성율을 나타내었다. 그러나 활성탄의 경우 반응 초기에 가장 높은 수소 생성율을 나타낸 GAC와 CCN-CI 활성탄은 전화율과 같이 수소의 생성율도 감소되는 것을 확인 할 수 있었다. 수소의 감소현상도 프로판-부탄 혼합가스가 분해되면서 생성된 카본에 의해 촉매의 활성이 저하되어 전화율과 수소의 생성율을 함께 저하시키는 것으로 판단된다. 카본블랙의 경우에는 활성탄에 비해 초기 활성은 낮으나 수소의 생성율이 감소되지 않고 유지되는 것을 알 수 있었다.

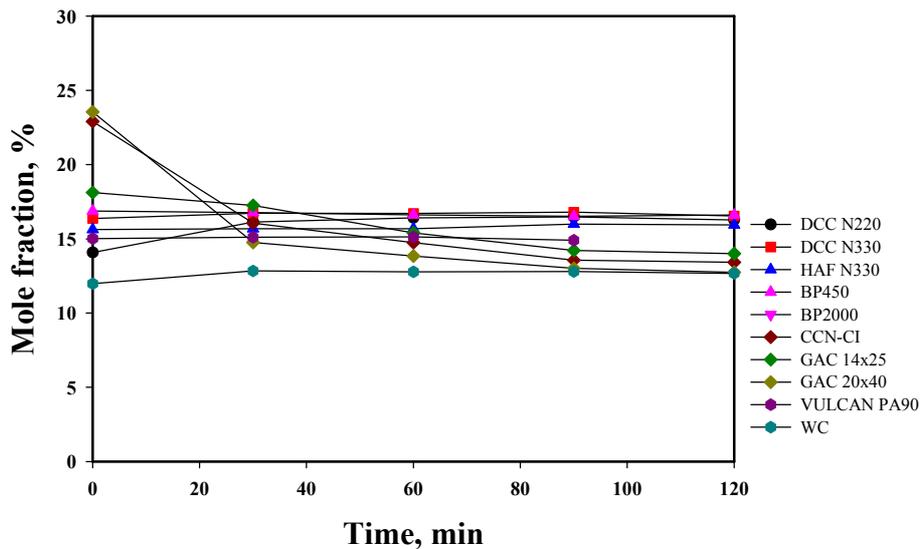


Fig. 2. Mole fraction of hydrogen for propane-butane mixed gas over carbon-based catalysts.

탄소계 촉매를 사용하여 프로판-부탄 혼합가스 분해 반응에서 활성탄을 촉매로 사용하였을 때는 높은 초기 전화율과 수소 생성율을 나타내었지만 반응 시간이 지남에 따라 전화율 및 수소 생성률이 감소되는 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 카본블랙의 경우에는 초기 전화율 및 수소 생성율은 활성탄에 비해 낮았으나 반응시간이 경과되어도 유지되는 것으로 나타나 촉매의 성능이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

### 결론

프로판-부탄의 혼합가스 분해 반응 결과, 활성탄 및 카본블랙등의 다양한 탄소계 촉매를 이용하여 프로판-부탄 혼합가스를 분해하였을 때 활성탄의 카본블랙보다 높은 초기 활성을 나타내었다. 그러나 반응시간이 경과될수록 활성탄의 전화율은 감소되는 반면에 카본블랙을 사용한 반응에서는 전화율이 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응온도가 증가할수록 수소의 생성량이 증가함을 알 수 있었으며, 활성탄 및 카본블랙을 촉매로 사용한 프로판-부탄의 혼합가스 직접분해반응의 경우, 열분해 반응보다 생성되는 수소의 선택도가 증가되어 높은 수소 수율을 얻을 수 있었다. 카본블랙 촉매에서는 혼합가스의 분해반응이 진행되는 동안 촉매의 비활성화와 같은 촉매성능이 저하되는 현상이 나타나지 않아 카본블랙이 프로판-부탄의 혼합가스를 분해하는 수소 제조용 촉매로 적합한 것을 알 수 있었다. 따라서 열분해반응보다 카본블랙 촉매를 이용한 프로판-부탄의 혼합가스 분해반응이 보다 효과적인 수소 생산방법이라 할 수 있다.

### 참고문헌

1. Ahmet K. Avcı, David L. Trimm, A. Erhan Aksoylu and Z. Isen Önsan, "Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts", Applied Catalysis A: General, 258(2), 235-240(2004).
2. Muradov N., Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels, Proceeding of the DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535(2001)
3. Muradov N., "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction", Catalysis Today, Vol. 102-103, No. 15, 225-233(2005).
4. Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Ki June Yoon, Gui Young Han, Tae Jin Lee, "Catalysis of carbon black for hydrogen production by butane decomposition reaction", New & Renewable Energy, 2(4), 70-77(2006).